



COPY OF PAPERS
ORIGINALLY FILED

4/1723
Priority
Papers

PATENT

ATTORNEY DOCKET NO. 08228/018001
PATENT APPLICATION NO. 10/045,269

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : Yoshinori TAJIMA et al. Art Unit: 1723
Serial No.: 10/045,269 Examiner:
Filed : November 7, 2001
Title : GAS SEPARATION APPARATUS AND GAS SEPARATION METHOD

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

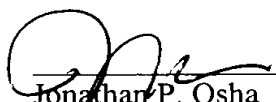
TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT(S) UNDER 35 U.S.C. 119

Applicant hereby confirms his claim of priority under 35 U.S.C. 119 from Japanese
Application No. 2000-343678 filed November 10, 2000. A certified copy of the application
from which priority is claimed is submitted herewith.

Please charge any fees due in this respect to Deposit Account No. 50-0591, referencing
08228/018001.

Respectfully submitted,

Date: 3/6/02


Jonathan P. Osha
Reg. No. 33,986


RECEIVED
MAR 20 2002
TC 1700

ROSENTHAL & OSHA L.L.P.
1221 McKinney, Suite 2800
Houston, TX 77010

Telephone: 713/228-8600
Facsimile: 713/228-8778

Date of Deposit: March 7, 2001

I hereby certify under 37 CFR 1.8(a) that this
correspondence is being deposited with the United States
Postal Service as **first class mail** with sufficient postage
on the date indicated above and is addressed to the
Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C.
20231.


Tawana L. Garcia



Translation of Priority Certificate

JAPAN PATENT OFFICE

**COPY OF PAPERS
ORIGINALLY FILED**

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application: November 10, 2000

**Application Number: Patent Application
No. 2000-343678**

Applicant(s): ORGANO CORPORATION

October 26, 2001

**Commissioner, Japan Patent Office
Kozo Oikawa**

Priority Certificate No. 2001-3094470

RECEIVED
MAR 20 2002
TC 1700



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年11月10日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-343678

出 願 人

Applicant(s):

オルガノ株式会社

COPY OF PAPERS
ORIGINALLY FILED

RECEIVED
MAR 20 2002
TC 1700

2001年10月26日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特2001-3094470

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2201211

【提出日】 平成12年11月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01D 53/04

【発明者】

【住所又は居所】 東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ株式会社内

【氏名】 田嶋 義宣

【発明者】

【住所又は居所】 東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ株式会社内

【氏名】 二ツ木 高志

【特許出願人】

【識別番号】 000004400

【氏名又は名称】 オルガノ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100098682

【弁理士】

【氏名又は名称】 赤塚 賢次

【電話番号】 03-3251-5108

【選任した代理人】

【識別番号】 100071663

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 保夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 047692

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

特 2 0 0 0 - 3 4 3 6 7 8

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9715604

【包括委任状番号】 9715603

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガス分離装置及びガス分離方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 複数成分の特定ガスを含有する被処理ガスから特定ガスを分離するガス分離装置であって、被処理ガスを蒸留分離方法を用いて、沸点が異なる複数のガス成分グループごとに分離する第 1 分離手段と、該第 1 分離手段で分離されたガス成分グループに含有される沸点の近い特定ガス同士をクロマト分離法で分離する第 2 の分離手段と、を有することを特徴とするガス分離装置。

【請求項 2】 前記複数成分の特定ガスは、半導体製造工程から排出される PFC ガスであり、被処理ガスはその他ガスとして窒素を含むことを特徴とする請求項 1 記載のガス分離装置。

【請求項 3】 前記 PFC ガスは、C、N、S のうち少なくとも 1 つの元素を構成元素とするフッ素化合物のいずれか 1 つを含むことを特徴とする請求項 2 記載のガス分離装置。

【請求項 4】 前記 PFC ガスは、少なくとも CF_4 と NF_3 と C_2F_6 又は CHF_3 の 3 成分、あるいは少なくとも C_2F_6 と CHF_3 と CF_4 又は NF_3 の 3 成分を含むことを特徴とする請求項 2 記載のガス分離装置。

【請求項 5】 前記沸点の近い特定ガスは、 CF_4 と NF_3 であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のガス分離装置。

【請求項 6】 前記沸点の近い特定ガスは、 C_2F_6 と CHF_3 であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のガス分離装置。

【請求項 7】 前記クロマト分離法は、複数のクロマトカラムを有し、該クロマトカラムを順次使用することを特徴とする請求項 1 記載のガス分離装置。

【請求項 8】 複数成分の特定ガスを含有する被処理ガスから特定ガスを分離するガス分離方法であって、被処理ガスを蒸留分離方法を用いて、沸点が異なる複数のガス成分グループごとに分離し、次いで、該分離されたガス成分グループに含有される沸点の近い特定ガス同士をクロマト分離法で分離することを特徴とするガス分離方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、複数成分の特定ガスを含む被処理ガスから特定ガスを分離するガス分離装置及びガス分離方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来より、半導体製造工程では、その工程に応じて、各種のガスが利用されている。例えば、ドライエッチング工程や薄膜形成装置のクリーニング工程などにおいては、 CF_4 、 NF_3 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 SF_6 及び CHF_3 などのフッ素元素を含む化合物である PFC (perfluoro compound) ガスが反応性ガスとして使用され、これらを含む排ガスが生じる。

【0003】

これら PFC などの排ガスは、地球温暖化を促進するガスであり、そのまま系外に排出することはできないため、各種の処理方法で処理される。このような処理方法としては、(i) 燃焼、触媒加熱、プラズマ分解など PFC ガスを分解する分解処理、(ii) 膜によってこれら物質を分離する膜分離、(iii) ガスの沸点の相違を利用して分離する深冷冷却による蒸留分離、(iv) クロマトカラムの通過時間の相違を利用して分離するクロマト分離などがある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記 (i) の分解処理による方法では、完全な分解が難しいことや、ガスを分解して排気するため、回収利用が図れないという問題がある。また、上記 (ii) の膜分離による方法では、排ガス中の窒素の除去は可能であるが、PFC ガス相互の分離は困難であるという問題がある。また、上記 (iii) の深冷冷却分離による方法では、例えば CF_4 と NF_3 のような沸点の差が 1°C しかないガス同士の分離が困難であるという問題がある。このため、従来の深冷冷却分離による PFC 回収装置で CF_4 と NF_3 の混合ガスを回収する場合、最初にわざわざ NF_3 を分解処理して、残った CF_4 のみを回収するという方法が採られていた。しかし、この方法は PFC ガスの中で最も高価なガスである NF_3

を回収できないという問題がある。また、上記 (iv) のクロマト分離による方法では、3 成分以上のガス成分を同時に分離回収することが難しいという問題がある。

【0005】

従って、本発明の目的は、上記課題を解決するものであり、複数成分、特に3 成分以上のガスを安価で高純度に分離できるガス分離装置及びガス分離方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

かかる実情において、本発明者らは鋭意検討を行った結果、複数成分の特定ガスを含む被処理ガスを、先ず蒸留分離方法を用いて、沸点が異なる複数のガス成分グループごとに分離し、次いで、これらの分離されたガス成分グループに含まれる沸点の近い特定ガス同士をクロマト分離法で分離すれば、複数成分、特に3 成分以上の特定ガスを安価で高純度に分離できることなどを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち、本発明は、複数成分の特定ガスを含む被処理ガスから特定ガスを分離するガス分離装置であって、被処理ガスを蒸留分離方法を用いて、沸点が異なる複数のガス成分グループごとに分離する第1 分離手段と、該第1 分離手段で分離されたガス成分グループに含まれる沸点の近い特定ガス同士をクロマト分離法で分離する第2 の分離手段と、を有するガス分離装置を提供するものである。

また、本発明は、複数成分の特定ガスを含む被処理ガスから特定ガスを分離するガス分離方法であって、被処理ガスを蒸留分離方法を用いて、沸点が異なる複数のガス成分グループごとに分離し、次いで、該分離されたガス成分グループに含まれる沸点の近い特定ガス同士をクロマト分離法で分離するガス分離方法を提供するものである。

本発明によれば、例えば、複数成分の特定ガスが CF_4 、 NF_3 、 C_2F_6 、 CHF_3 であり、それ以外のガス成分が窒素である被処理ガスの場合、蒸留分離

により、 CF_4 （沸点 -128°C ）と NF_3 （沸点 -128.8°C ）の第1ガス成分、 C_2F_6 （沸点 -78°C ）と CHF_3 （沸点 -82.2°C ）の第2ガス成分及び窒素（沸点 -195°C ）の第3ガス成分ごとに分離でき、次いで、第1ガス成分の混合ガスをクロマト分離装置にかければ CF_4 と NF_3 に、第2ガス成分の混合ガスをクロマト分離装置にかければ C_2F_6 と CHF_3 にそれぞれ分離できる。また、分離された CF_4 、 NF_3 、 C_2F_6 、 CHF_3 はそれぞれ回収再利用することができる。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明において、複数成分の特定ガスは、例えば、半導体製造工程から排出されるPFCガスである。該PFCガスは、C、N、Sのうち少なくとも1つの元素を構成元素とするフッ素化合物のいずれか1つを含むものであり、具体的には CF_4 、 NF_3 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 SF_6 及び CHF_3 が挙げられる。本発明におけるPFCガスは、少なくとも CF_4 と NF_3 と C_2F_6 又は CHF_3 の3成分、あるいは少なくとも C_2F_6 と CHF_3 と CF_4 又は NF_3 の3成分を含む場合に有効であり、特に、沸点が近い CF_4 と NF_3 、沸点がやや近い C_2F_6 と CHF_3 を共に含むPFCガスの分離に有効である。被処理ガスは、通常PFCガス0.1～数%程度とその他ガスとして窒素を残部に含むものである。

【0009】

被処理ガスは先ず、蒸留分離方法を用いて、沸点が異なる複数のガス成分グループごとに分離する第1分離手段にかけられる。蒸留分離方法を行う第1分離手段は精留塔を利用した公知の装置が使用できる。すなわち、精留塔で被処理ガス中に含まれるガス成分のそれぞれの沸点まで冷却液化して気液の状態にして、分離精製を行う。例えば、沸点の近い2成分系の混合ガスを一つのグループとして、これを複数のグループに分離精製する。具体的には、沸点 -128°C 近傍にある CF_4 と NF_3 の第1ガス成分、沸点が -78°C から -82.2°C にある C_2F_6 と CHF_3 の第2ガス成分及び沸点 -195°C の窒素の第3ガス成分のように3つのガス成分に蒸留分離する。分離された第1ガス成分及び第2ガス成分は後段の第2分離手段で特定ガスごとに高純度で分離され、一方、第3ガス成分の

窒素は回収再利用される。この第 1 分離手段においては、被処理ガスのガス成分組成により更に、第 4、第 5 のガス成分のグループを得ることもできる。

【 0 0 1 0 】

第 1 分離手段で分離された第 1 ガス成分及び第 2 ガス成分は、それぞれのガス成分に含有される沸点の近い特定ガス同士をクロマト分離法で分離する第 2 の分離手段にかけられる。すなわち、第 1 ガス成分においては CF_4 と NF_3 、第 2 ガス成分においては C_2F_6 と CHF_3 をそれぞれ分離する。クロマト分離操作は、各ガス成分グループで同様であるため、以下の説明は、第 1 ガス成分グループにおける CF_4 と NF_3 の分離操作について行う。

【 0 0 1 1 】

第 2 の分離手段であるクロマト分離装置は、内部に所定の充填材を充填したカラムを有する公知のクロマト分離装置が使用でき、このカラム中に第 1 ガス成分を流通する。これにより、充填材に対するガス成分毎の親和力の相違によりリテンションタイムが異なり、ガスが成分毎に分離される。充填材としては、例えばシリカゲルやモレキュラーシーブが使用でき、これらによって CF_4 と NF_3 を分離することができる。なお、該クロマト分離装置においては、キャリアガスとして窒素を用い、これによって充填材に吸着されている CF_4 、 NF_3 を順次脱離排出させることで CF_4 と NF_3 を分離する。

【 0 0 1 2 】

また、 CF_4 と NF_3 の混合ガス画分が生じた場合には、これを流入側に返送することもできる。例えば、キャリアガスの窒素ガスを流通している状態で、排ガスである混合ガス画分を窒素ガスに所定量混入させ、 CF_4 が含まれている画分と、 NF_3 が含まれている画分を別々に採取することができる。

【 0 0 1 3 】

更に、クロマト分離装置は、複数カラムを用意しておき、第 1 ガス成分を各カラムに順次供給し、各画分も各カラムから順次採取する擬似移動層式クロマト分離装置を使用することもできる。図 1 に、4 つのカラム 1 a、1 b、1 c、1 d を用意しこれらに順次第 1 ガス成分を供給することで、画分を得るための擬似移動層式クロマト分離装置 1 の構成例を示す。例えば、カラム 1 a、1 b、1 c、

1 d には、キャリアガスとしての窒素を連続的に供給しておき、入口側のバルブを下流側へ順次切り換えて第 1 ガス成分を順次カラムに切り替えて流入させる。一方、各カラム 1 a、1 b、1 c、1 d からは窒素、 CF_4 + 窒素、 CF_4 + NF_3 + 窒素、 NF_3 + 窒素の順序でガスがでてくるため、出口側のバルブを順次切り換えるとともに対応する真空ポンプ 2 a、2 b、2 c、2 d を駆動してこれらガスを分離して排出する。ここで、 CF_4 と NF_3 の混合画分については、第 1 ガス成分を流入しているカラムに循環する。このようにして、クロマト分離装置の出口では、窒素、 CF_4 + 窒素、 NF_3 + 窒素というガスが得られる。

【0014】

クロマト分離装置の出口における各成分のガスの採取や、図 1 における擬似移動層式クロマト分離装置 1 のバルブ切換は、第 1 ガス成分のガス組成や充填材の性能に基づき設定された制御条件や出口ガスの分析結果に基づき行うことができる。出口ガスの分析結果に基づき行う場合、例えば、示差熱式検出器 (TCD) やフーリエ変換-赤外線分析計 (FT-IR) 等を用いて成分を検出し、その結果により制御すればよい。このような処理により、ガスはその成分毎に分離されるため、 CF_4 + 窒素、 NF_3 + 窒素という画分においては、他の物質はほとんど含まれない高純度なものが得られる。

【0015】

得られた CF_4 + 窒素の画分、 NF_3 + 窒素の画分は、必要であれば、それぞれ濃縮装置に供給する。濃縮装置としては、膜分離装置や深冷冷却装置が挙げられる。特に、膜分離装置において、濃縮ガスを何度も循環したり、多段としたりすることで、窒素をほぼ 100% 分離して、濃度 100% の純粋な CF_4 ガス及び NF_3 ガスを得ることができる。このような CF_4 ガス及び NF_3 ガスはこれを回収して、半導体製造工程のドライエッチング工程や薄膜形成装置のクリーニング工程などにおいて再利用することができる。

【0016】

上記のクロマト分離装置によるクロマト分離方法、及び任意の処理手段である濃縮装置による濃縮方法などは、第 2 ガス成分においても同様に行われる。これにより、濃度 100% の純粋な C_2F_6 ガス及び CHF_3 ガスを得ることができ

る。このような C_2F_6 ガス及び CHF_3 ガスは同様に、これを回収して、半導体製造工程のドライエッチング工程や薄膜形成装置のクリーニング工程などにおいて再利用することができる。

【0017】

本実施の形態例においては、前段の蒸留分離を行うことで、例えば、 CF_4 、 NF_3 、 C_2F_6 、 CHF_3 の4成分の特定ガスとそれ以外のガスである窒素を含有する被処理ガスから沸点が異なる3つのガス成分に分離できる。これらの3つのガス成分グループの内、2つのガス成分はそれぞれ2ガス成分の混合ガスであるため、特定ガスを分離するクロマト分離装置を更に使用することで、 CF_4 と NF_3 、及び C_2F_6 と CHF_3 という他の分離方法では、分離することが困難な成分の分離を確実に行うことができる。また、分離された CF_4 、 NF_3 、 C_2F_6 、 CHF_3 を回収再利用することができる。

【0018】

他の実施の形態例として、被処理ガスが、 CF_4 と NF_3 と C_2F_6 又は CHF_3 の3成分の特定ガスとそれ以外のガスである窒素を含有する場合、前段の蒸留分離を行うことで、沸点が異なる3つのガス成分、すなわち、 CF_4 と NF_3 の混合ガス、 C_2F_6 又は CHF_3 及び窒素に分離できる。これらの3つのガス成分の内、 CF_4 と NF_3 の混合ガスは、特定ガスを分離するクロマト分離装置を更に使用することで、 CF_4 と NF_3 とに分離できる。また、被処理ガスが、 C_2F_6 と CHF_3 と CF_4 又は NF_3 の3成分の特定ガスとそれ以外のガスである窒素を含有する場合、前段の蒸留分離を行うことで、沸点が異なる3つのガス成分、すなわち、 C_2F_6 と CHF_3 の混合ガス、 CF_4 又は NF_3 及び窒素に分離できる。これらの3つのガス成分の内、 C_2F_6 と CHF_3 の混合ガスは、特定ガスを分離するクロマト分離装置を更に使用することで、 C_2F_6 と CHF_3 とに分離できる。

【0019】

なお、PFCガスとしては、 CF_4 、 NF_3 、 C_2F_6 、 CHF_3 の他にも C_3F_8 や SF_6 等があるが、これらは各種手段で比較的容易に分離することができる。例えば、 C_3F_8 (沸点 $-36.7^{\circ}C$) は、上記の例では第1分離手段の

蒸留分離において、第4ガス成分として分離することができる。また、 SF_6 （昇華点 -63.8°C 、融点 -50.8°C ）はクロマト分離装置において、かなり離れた画分として得られるので、上記の例では窒素として分離していた画分の中でこれらが含まれる画分をそれぞれ分離すればよい。

【0020】

また、蒸留装置、クロマト分離装置、濃縮装置において窒素が得られる。一方、窒素は半導体製造工場における排ガス中のフッ酸を希釈するため、真空ポンプの前段で導入される希釈ガスとして必要であり、更にクロマト分離装置のキャリアガスとして必要である。そこで、得られた窒素を再利用することもできる。

【0021】

また、再利用する窒素については、極微量のPFCガスが含まれている可能性がある。そこで、再利用する窒素中に含まれる当該微量のPFCガスを除去する処理を行うことが好ましい。この処理としては、プラズマ分解処理、燃焼、触媒加熱処理など従来よりPFCガスの分解方法として知られている方法、及び蒸留分離、クロマト分離などを再度行いPFCガスを分離して窒素の純度を高める方法などが使用できる。

【0022】

【実施例】

実施例1

サンプル排ガスとして、特定ガス CF_4 、 NF_3 、 C_2F_6 及び CHF_3 をそれぞれ1%（体積%）含有する窒素ガスを調整し、公知の精留塔で蒸留操作を行い $\text{CF}_4 + \text{NF}_3$ の第1ガス成分、 $\text{C}_2\text{F}_6 + \text{CHF}_3$ の第2ガス成分、窒素の第3ガス成分の各ガス成分グループに分離した。第1ガス成分中、 CF_4 の濃度は50%、 NF_3 の濃度は50%であり、第2ガス成分中、 C_2F_6 の濃度は50%、 CHF_3 の濃度は50%であった。

次に、シリカゲルを充填したカラムを用いたクロマト分離装置に窒素をキャリアとして第1ガス成分を通気した。その結果、カラム出口のガスとして、リテンションタイムの相違で、 CF_4 、 NF_3 の順にガスが分離してでてきた。それぞれの純度は100%であった。

【0023】

また、シリカゲルを充填したカラムを用いたクロマト分離装置に窒素をキャリアとして第2ガス成分を同様に通気した。その結果、カラム出口のガスとして、リテンションタイムの相違で、 C_2F_6 、 CHF_3 の順にガスが分離してでてきた。それぞれの純度は100%であった。

【0024】

また、蒸留装置、クロマト分離装置で得られた窒素について分析したところ、10ppmのPFCガスを含んでいた。この窒素についてプラズマ分解処理を施すことで、PFCガスが0ppmの濃度になるまで分解することができ、無害化することができた。この結果、得られた窒素ガスが半導体製造工場における排ガス中のフッ酸を希釈するため、真空ポンプの前段で導入される希釈ガスとして利用可能であり、また、クロマト分離装置におけるキャリアガスとして利用可能であることが確認された。

【0025】

【発明の効果】

本発明によれば、前段の蒸留分離を行うことで、複数成分の特定ガスとそれ以外のガスである窒素を含有する被処理ガスから、少なくとも沸点が近い2つのガス成分を1グループとして含む沸点がそれぞれ異なる少なくとも3つのガス成分グループに分離できる。これらの複数の混合ガスは特定ガスを分離するクロマト分離を更に行うことで、例えば CF_4 と NF_3 、及び C_2F_6 と CHF_3 という他の分離方法では、分離することが困難な成分の分離を確実に行うことができる。すなわち、本発明によれば、蒸留分離又はクロマト分離などの単独の分離方法によっては分離することができない複数成分、特にPFCガスの3成分以上のガスを安価で高純度に分離できる。また、分離された CF_4 、 NF_3 、 C_2F_6 、 CHF_3 を回収再利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

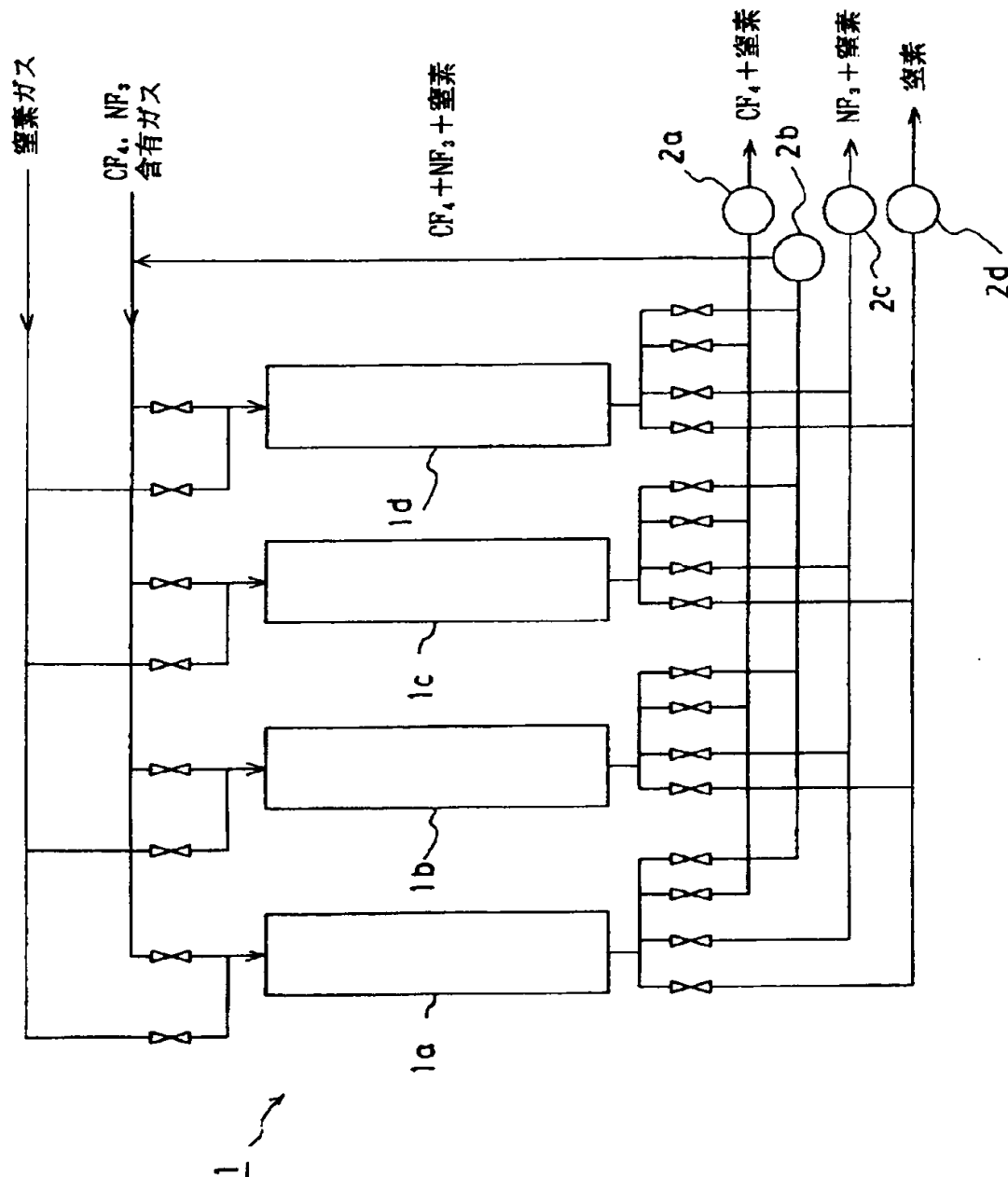
擬似移動層式クロマト分離装置の構成を示す図である。

【符号の説明】

- 1 擬似移動層式クロマト分離装置
- 1 a、1 b、1 c、1 d カラム
- 2 a、2 b、2 c、2 d 真空ポンプ

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 複数成分のガスを安価で高純度に分離できるガス分離装置及びガス分離方法を提供すること。

【解決手段】 複数成分の特定ガスを含有する被処理ガスから特定ガスを分離するガス分離装置であって、被処理ガスを蒸留分離方法を用いて、沸点が異なる複数のガス成分グループごとに分離する第1分離手段と、該第1分離手段で分離されたガス成分グループに含有される沸点の近い特定ガス同士をクロマト分離法で分離する第2の分離手段と、を有する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004400]

1. 変更年月日 1997年10月24日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都江東区新砂1丁目2番8号
氏 名 オルガノ株式会社